

特開平10-106749

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 5 B 33/22  
G 0 3 G 5/06  
G 0 9 F 13/22  
// C 0 9 K 11/06

識別記号

3 1 8

F I

H 0 5 B 33/22

G 0 3 G 5/06

G 0 9 F 13/22

C 0 9 K 11/06

3 1 8 B

N

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-224104

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月20日

(31) 優先権主張番号 6 9 9, 9 0 3

(32) 優先日 1996年 8月20日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー

アメリカ合衆国、ニューヨーク14650、ロ  
チェスター、ステイト ストリート343

(72) 発明者 ジェンミン・シ

アメリカ合衆国・ニューヨーク・14580・  
ウェプスター・グラウス・ポイント・34

(72) 発明者 チン・ワン・タン

アメリカ合衆国・ニューヨーク・14625・  
ロチェスター・パーク・レーン・176

(72) 発明者 チン・シン・チェン

アメリカ合衆国・ニューヨーク・14506・  
メンドン・シャトー・プレイス・6

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外 5 名)

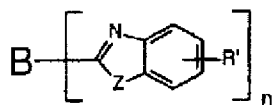
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンスデバイス

(57) 【要約】

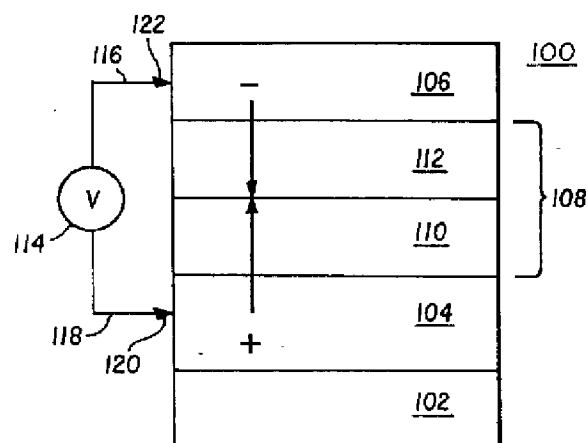
【課題】 エレクトロルミネセンス (E L) 装置の電子伝達材料として有用な新規なベンザゾール類化合物を提供し、それを備えた E L 装置を得る。

【解決手段】 電極並びに蛍光材料を含有する少なくとも 1 つの電子伝達層を具備する有機 E L 装置。該蛍光材料は、下記式：

【化 1】



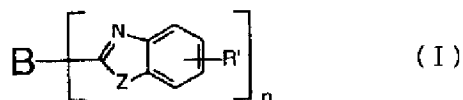
(式中、n は 2 から 8 の整数；Z は O、NR、または S；R 及び R' は、個々に、水素、1 から 2 4 の炭素原子を持つアルキル、アリールまたはヘテロ原子置換アリール、またはハロゲン、または縮合芳香環を完成するのに必要な原子；B は複数のベンザゾール類を共役的または非共役的に互いに結合させる結合単位) で表されるベンザゾール類化合物を含む。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極と、下記式：

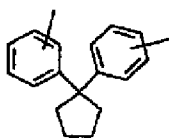
【化1】



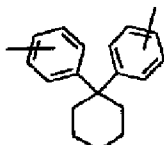
(上記式 (I) において、n は2から8の整数であり、ZはO、NR、またはSであり、R及びR' は、個々に、水素、例えばプロピル、n-ブチル、ヘプチル等の1から24の炭素原子を持つアルキル、例えばフェニル及びナフチル、フリル、チエニル、ピリジル、キノリル及び他の複素環系等のアリールまたはヘテロ原子置換アリール、または、例えばクロロ、フルオロ等のハロゲン、または縮合芳香環を完成するのに必要な原子であり、Bは、複数のベンザゾール類を共役的または非共役的に互いに結合させるアルキル、アリール、置換アルキル、または置換アリールからなる結合単位である) で表される化合物を含有する少なくとも1つの電子伝達層とを具備する有機エレクトロルミネセンスデバイス。

【請求項2】 前記結合単位Bが、下記式：

【化2】

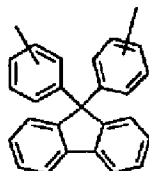


【化3】



または、

【化4】



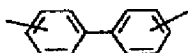
からなる請求項1記載のエレクトロルミネセンスデバイス。

【請求項3】 前記結合単位Bが、下記式：

【化5】



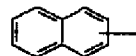
【化6】



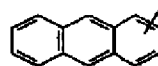
【化7】



【化8】

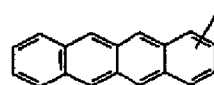


【化9】



または、

【化10】



からなる請求項1記載のエレクトロルミネセンスデバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネセンス (EL) デバイスに関する。より詳しくは、本発明は、多層有機ELデバイスにおける電子伝達層用の新規な有機材料の使用に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】有機ELデバイスは、高効率であることが知られ、広範囲の色を形成することができる。平坦パネルのディスプレイのような有用な応用が考えられている。従来の代表的なELデバイスは、1965年3月9日に発行された Gurnee等の米国特許第3,172,862号公報、1965年3月9日に発行された Gurnee等の米国特許第3,173,050号公報、Dresner等の文献「アントラセンにおける二重注入エレクトロルミネセンス (Double Injection Electroluminescence in Anthracene)」、RCA Review、第30巻、322-334頁、1969年、及び、1973年1月9日に発行された Dresner等の米国特許第3,710,167号公報に記載されている。典型的な有機発光材料は、共役有機ホスト材料と、縮合ベンゼン環を有する共役有機活性化剤とから形成される。ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ベンゾピレン、クリセン、ピセン、カルバゾール、フルオレン、ビフェニル、ターフェニルス、クォーターフェニルス、トリフェニレンオキシド、ジハロビフェニル、トランスースチルベン、及び1,4-ジフェニルプタジエンが、有機ホスト材料の例として挙げることができる。アントラセン、テトラセン、及びペンタセンは、活性化剤の例として挙げられる。有機発光材料は、1マイクロメートルより大きな厚みを有する単一層媒体として存在する。よって、この有機EL媒体は高抵抗であり、このELデバイスを作動させるには比較的高い電圧 (>100ボルト) が必要である。

【0003】有機ELデバイス製造の分野における最近の発見により、アノードとカソードとに挟設された極めて薄い層（＜1.0マイクロメートル）からなるEL媒体を具備するデバイスが得られた。ここで、このEL媒体は、アノード及びカソード電極の間の有機部材として定義される。基本的な2層ELデバイス構造では、一方の有機層がホールの注入及び伝達のために特に選択され、他方の有機層が電子の注入及び伝達のために特に選択される。2つの層の界面は、注入されたホールー電子対の再結合、その結果としてのエレクトロルミネセンスに有効な場所を提供する。極めて薄い有機EL層は抵抗を減少させ、与えられたレベルの電氣的バイアス電圧で高い電流密度をもたらす。光放射は、有機EL媒体を通した電流密度に直接関係しているの、向上した電荷注入及び伝達効率を持つ薄層により、許容できる光放射レベル（例えば、環境光において目視で検出されうる明るさレベル）が、電解効果トランジスタのような集積回路ドライバに匹敵する範囲の低い印加電圧において達成される。

【0004】さらに、有機ELデバイスにおける、色、安定性、効率、及び製造方法等の改善が、米国特許第4,356,429号、第4,539,507号、第4,720,432号、第4,885,211号、第5,151,629号、第5,150,006号、第5,141,671号、第5,073,446号、第5,061,569号、第5,059,862号、第5,059,861号、第5,047,687号、第4,950,950号、第4,769,292号、第5,104,740号、第5,227,252号、第5,256,945号、第5,069,975号、第5,122,711号、第5,366,811号、第5,126,214号、第5,142,343号、第5,389,444号、及び第5,458,977号公報に記載されている。

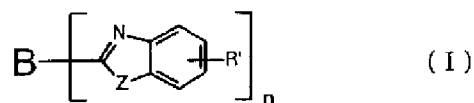
【0005】フルカラーELディスプレイパネルの製造のために、有効な赤、緑、及び青（RGB）EL材料を具備することが必要である。これらの一次材料を用いて、これらの発光の適当な組み合わせにより、白を含む任意の所望のEL色相即ち色を生ぜしめることができる。特に重要なのは、青色EL材料の製造であり、有効な青色EL材料を与えることにより、下方へエネルギー移動過程で他のEL色を作製することができるからである。例えば、緑色EL発光は、ホストの青色EL材料に少量の感緑色蛍光色素をドーピングすることによって得られる。このホストゲストエネルギー移動機構は、Tang等（米国特許第4,769,292号）によって詳細に議論されている。同様に、赤色EL色は、ホストの青色EL材料に赤色蛍光色素をドーピングすることによって得られる。Imai等（米国特許第5,015,999号）に議論されているように、ほぼ類似した機構において、感蛍光色素は、EL発光波長のシフトを効率的にするために、青色ELエミッタの外側に配置してもよい。この機構では、感光性媒体は、青色ELエミッタによって発生した青色光子を吸収し、次いで、より長波長において発光する。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、電極と電子伝達層とを具備するELデバイスに関し、該電子伝達層は、下記式（I）で表される分子からなるベンザゾール化合物を含有する。これらのベンザゾール化合物は、有機ELデバイスに有用な広いバンドギャップの電子伝達材料である。本発明のELデバイスにおいては、前記電子伝達層を具備するEL媒体が、アノード及びカソードの間に挟設される。

【0007】

【化11】



【0008】上記式（I）において、nは2から8の整数であり、ZはO、NR、またはSであり、R及びR'は、個々に、水素、例えばプロピル、t-ブチル、ヘプチル等の1から24の炭素原子を持つアルキル、例えばフェニル及びナフチル、フリル、チエニル、ピリジル、キノリル及び他の複素環系等のアリールまたはヘテロ原子置換アリール、またはクロロ、フルオロ等のハロゲン、または縮合芳香環を完成するのに必要な原子である。Bは、複数のベンザゾール類を共役的または非共役的に互いに結合させるアルキル、アリール、置換アルキル、または置換アリールからなる結合単位である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のこれら及び他の利点は、図面を参照した以下の詳細な説明を考慮することにより、さらに正しく理解される。図1に、本発明のELデバイス100を模式的に示す。支持体は、ガラスまたはプラスチック等の電気絶縁性で光透過性の材料からなる層102である。アノード104は、積層された2層の有機フィルムからなるEL媒体108によってカソード106と離間されている。アノード側の層110は、有機EL媒体のホール伝達層を形成している。このホール伝達層の上に、有機EL媒体の電子伝達層を構成する層112が配設されている。アノードとカソードは、各々導体116及び118によって、外部ACまたはDC電源に接続されている。この電源は、パルス電源、周期的電源、または連続電源でもよい。

【0010】作動時において、アノードがカソードより高電位である場合は、ELデバイスは順方向にバイアスされたダイオードとみなせる。この条件下では、ホール（正電荷キャリア）は、アノードからホール伝達層に注入され、電子は電子伝達層に注入される。注入されたホールと電子は、各々、矢印120及び122で示したような反対に帯電した電極に向けて泳動する。その結果、ホールー電子の再結合が起こり、エネルギーの一部が光として放出されてエレクトロルミネセンスが生ずる。

【0011】ホールと電子とが再結合する領域は、再結

合ゾーンとして知られている。特に2層デバイス構造は、再結合をエレクトロルミネセンスの起こる可能性が最も高いホール伝達層と電子伝達層の界面付近近傍に閉じ込めるように設計される。この再結合閉じ込め機構は、Tang 及び Van Slyke (Applied Physics Letters、51巻、913頁、1987年)に開示され、適当な仕事関数のキャリア注入電極及び適当なキャリア移動度の伝達材料を選択することによって実施されている。この有機層界面から離れて、そして特に注入電極においてまたはその近傍においては、導電性の表面による発光の消光効果によって、一般的にホールと電子の再結合が発光することは極めて少ない。

【0012】図2に示した有機ELデバイス200は、本発明の他の好ましい実施態様を示す。絶縁性の透明な支持体は層202である。アノード204は、積層された3層の有機フィルムからなるEL媒体208によってカソード206と離間されている。アノード204に隣接する層210はホール伝達層である。カソード206の隣接する層214は電子伝達層である。ホール伝達層と電子伝達層との間に配設された層212は発光層である。また、この発光層は、ホールと電子とが再結合する再結合層としても働く。

【0013】デバイス100と200とは、デバイス200には、主にホール-電子再結合そしてエレクトロルミネセンスの場所として作用する発光層が付加されていることを除けば類似している。この点で、個々の有機層の機能は区別することができ、よって、個々に独立して最適化できる。即ち、発光または再結合層は、所望のEL色並びに高い発光効率を持つように選択することができる。同様に、電子及びホール伝達層は、第1に、そのキャリア移動特性で最適化することができる。

【0014】図3の有機デバイス300は、本発明の更に他の好ましい実施態様を例示している。絶縁性かつ透明な支持体は層302である。アノード304は、積層された5層の有機薄フィルムからなるEL媒体308によってカソード306と離間されている。アノード層304の上には、ホール注入層310、ホール伝達層312、発光層314、電子伝達層316、及び電子注入層318が順次積層されている。デバイス300の構造は、アノード及びカソードの注入効率を向上させるために、各々ホール注入層及び電子注入層が設けられていることを除けばデバイス200に類似している。ELデバイスは、デバイス特性を不当に損なうことなく、有機EL媒体にホールまたは電子注入層を具備するように構成してもよいことがわかる。

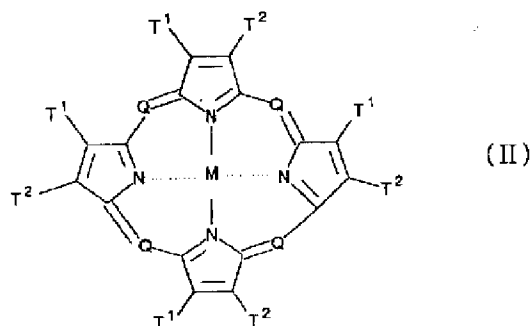
【0015】ELデバイス100、200および300の基板は、電気絶縁性で光透過性である。光透過性は、基板を通したEL発光の点から望ましい。EL発光が最上の(top)電極を通して見られる使用法では、基板の透明性は重要ではなく、従って、不透明な半導体やセラミ

ックウェハを用いてもよい。当然のことながら、これらのデバイス構成では、光透過性の最上電極を具備する必要がある。

【0016】有機EL媒体の組成は、特にデバイス構造300を参照して以下に説明する。ポルフィリン化合物を含有する層が、有機ELデバイスのホール注入層(図3における層310)を形成する。ポルフィリン化合物は、ポルフィリン自身を含むポルフィリン構造から誘導された、またはそれを含む天然または合成の任意の化合物である。ある種のポルフィリン化合物が、Alder の米国特許第3,935,031号、または、Tang の米国特許第4,356,429号に記載されており、それらをここで参考文献として取り入れる。

【0017】好ましいポルフィリン化合物は、下記式(I I)で表されるものである。

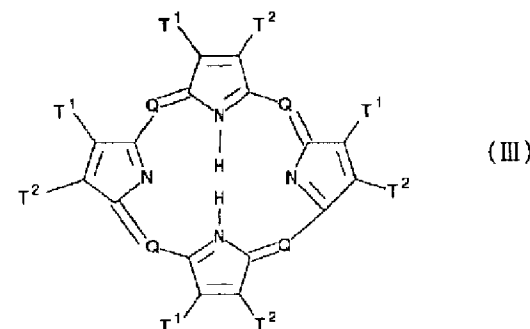
【化12】



式中、Qは、 $-N=$ または $-C(R)=$ であり、Rは金属、金属酸化物、または金属ハライドであり、 $T^1$ および $T^2$ は、水素、または、共に不飽和6員環を形成し、この6員環は置換基を含んでいてもよい。好ましい6員環は、炭素、イオウ、および窒素の環原子を含む。好ましいアルキル部分は、1から6の炭素原子を含み、フェニルは好ましいアリール部分を構成する。

【0018】ポルフィリン化合物の選択しうる好ましい形態は、式(I I I)に示すように、2つの水素で金属原子が置換されることにより構造式(I)のものと異なる。

【化13】



【0019】有用なポルフィリン化合物の極めて好ましい例は、フリーなフタロシアニンおよび金属含有フタロ

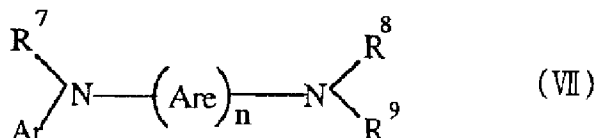
シアニンである。一般的にポルフィリン化合物、特にフタロシアニンは、任意の金属を含有でき、この金属は2価以上の正電荷を持つのが好ましい。好ましい金属の例は、コバルト、マグネシウム、亜鉛、パラジウム、ニッケル、および、特に銅、鉛、および白金である。

【0020】有用なポルフィリン化合物の例は以下のものである。ポルフィリン、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-銅 (I I) ポルフィリン、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-亜鉛 (I I) ポルフィリン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニンフルオリド。

【0021】有機ELデバイスのホール伝達層 (312) は、少なくとも1つのホール伝達性芳香族4級アミンを含有し、該アミンは、少なくとも1つの3価の窒素原子を含むと解され、その窒素原子は炭素原子とのみ結合し、その炭素原子の少なくとも1つは芳香族環の一員である。芳香族4級アミンの形態はモノアリアルアミン、ジアリアルアミン、トリアリアルアミン、またはアリアルアミンポリマーなどのアリアルアミンである。トリアリアルアミンモノマーの例は、Klupfel 等の米国特許第3, 180, 730号公報に記載されている。ビニル即ちビニル基で置換され、及び/または少なくとも1つの活性水素含有基を含む他の好ましいトリアリアルアミン類は、Brantley 等の米国特許第3, 567, 450号及び第3, 658, 520号に記載されている。

【0022】他の種類の芳香族4級アミン類は、少なくとも2つの4級アミン部分を含む。このような化合物は、下記式 (I V) で表されるものを含む。

【化14】



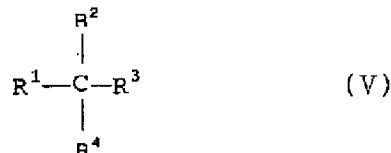
ここで、Are は、アリーレン基である。n は、1 から4の整数である。Ar、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、及びR<sup>9</sup>は、個々に選択されたアリアル基である。

【0025】上記の式 (I V)、(V)、(V I I) における種々のアルキル、アルキレン、アリアル、及びアリーレン部分は、各々置換されていてもよい。典型的な置換基は、アルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基、及び、フルオライド、クロライド及びブロマイド等のハロゲンである。種々のアルキルアルキレン部分は、典型的には約1から6の炭素原子を含む。シクロアルキル部分は、3から約10の炭素原子を含むことができるが、典型的には5、6、または7の環炭素を含む、即ち、シクロペンチル、シクロヘキシル、及びシクロヘプチル環構造を有する。アリアル及びアリーレ

ここで、Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は、個々に芳香族4級アミン部分であり、Gは、アリーレン、シクロアルキレン、またはアルキレン基等の炭素-炭素結合の結合基である。

【0023】前記構造式 (I V) を満足し、2つのトリアリアルアミン部分を具備する好ましい種類のトリアリアルアミンは、下記式 (V) で表されるものである。

【化15】



ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、各々独立に、水素原子、アリアル基、またはアルキル基を示し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とは、ともにシクロアルキル基を形成してもよい。R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、各々独立に、アリアル基を示し、それは、下記式 (V I) で表されるようなジアリアル置換アミノ基で置換されていてもよい。

【化16】



ここで、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、個々に選択されたアリアル基である。

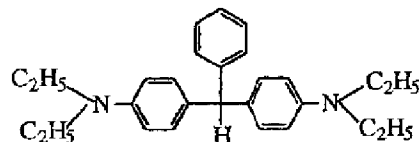
【0024】他の好ましい種類の芳香族4級アミン類は、テトラアリアルジアミン類である。好ましいテトラアリアルジアミン類は、アリーレン基で結合された下記化学式 (V I I) で表されるような2つのジアリアルアミノ基を含有する。

【化17】

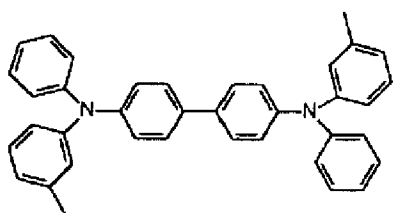
ン部分は、好ましくはフェニルまたはフェニレン部分である。

【0026】有用なホール伝達化合物の例を以下に挙げる。

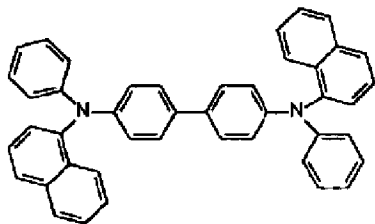
【化18】



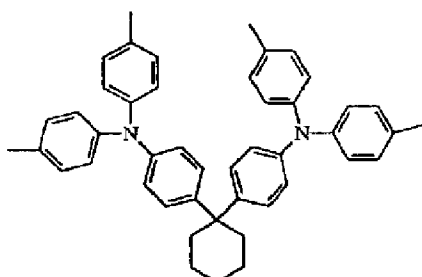
【化19】



【化20】



【化21】



【0027】有機EL媒体の発光層（図3における層314）は、発光または蛍光材料を含有し、この領域における電子-ホール再結合の結果としてエレクトロルミネセンスが生ずる。最も簡単な構造では、発光層は単一成分、即ち、高蛍光効率を持つ純粋な物質のみからなる。周知の材料は、トリス（8-キノリナト）アルミニウム（(8-quinolinato)Aluminum）（A1q）であり、これは優れた緑色エレクトロルミネセンスを生ずる。発光層の好ましい実施態様は、1またはそれ以上の蛍光色素成分をドーピングされたホスト材料からなる複数の成分からなる。この方法を用いると、高効率のELデバイスが構成できる。同時に、ELデバイスの色は、共通のホスト材料で異なる発光波長を持つ蛍光色素を用いることによって変えることができる。ドーパントの概略は、ホスト材料としてA1qを用いたELデバイスについて、Tgang等により、J. Applied Physics, 第65巻、3610-3616頁、米国特許第4,769,292号にかなり詳細に記載されている。

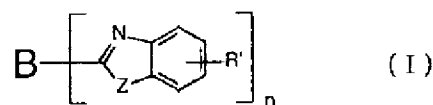
【0028】ホスト材料中に存在するときに光放出の色合いを修正することのできるドーパントとして蛍光色素を選択することにおける重要な関係は、分子の最高占有分子軌道と最低非占有分子軌道との間のエネルギー差として定義されるバンドギャップ電位におけるそれらの比較である。ホストからドーパント分子への有効なエネルギー伝達のために必要な条件は、ドーパントのバンドギャップが、ホスト材料のバンドギャップより小さいこ

とである。ベンザゾール等の青色ホストを用いる利点は、そのバンドギャップが十分に大きく、青色中で発光する一般に入手可能な多くの蛍光色素に有効にエネルギー伝達できることである。これらの青色ドーパントは、クマリン、スチルベン、ジスチルスチルベン、アントラセン誘導体、テトラセン、ペリレン、及び他の共役ベンゼノイド類である。低波長でのEL発光のための他のドーパントは、クマリン、ローダミン、及び他の緑色または赤色発光蛍光色素である。

【0029】本発明の実施において、有機ELデバイスの電子伝達層（図3における層316）を形成するのに有用な種類の有機材料は、下記の分子式（I）で表される。

【0030】

【化22】

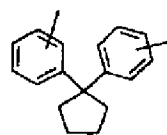


上記式（I）において、nは2から8の整数であり、ZはO、NR、またはSであり、R及びR'は、個々に、水素、例えばプロピル、テブチル、ヘブチル等の1から24の炭素原子を持つアルキル、例えばフェニル及びナフチル、フリル、チエニル、ピリジル、キノリル及び他の複素環系等のアリールまたはヘテロ原子置換アリール、またはクロロ、フルオロ等のハロゲン、または縮合芳香環を完成するのに必要な原子であり、Bは、複数のベンザゾール類を共役的または非共役的に互いに結合させるアルキル、アリール、置換アルキル、または置換アリールからなる結合単位である。

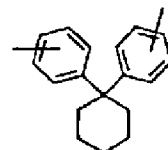
【0031】前記結合単位Bは、以下の群の少なくとも1つから選択されるのが好ましい。

第1群：

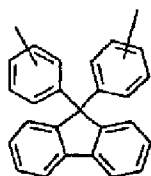
【化23】



【化24】



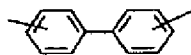
【化25】



【0032】第2群：  
【化26】



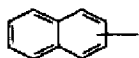
【化27】



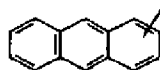
【化28】



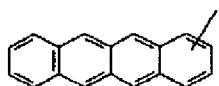
【化29】



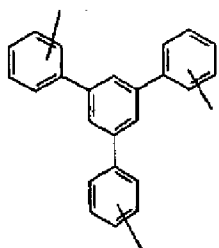
【化30】



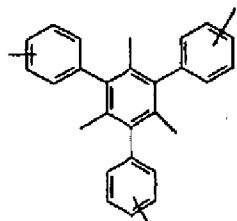
【化31】



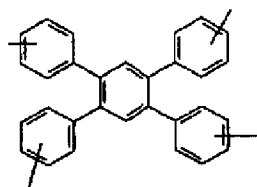
【0033】第3群：  
【化32】



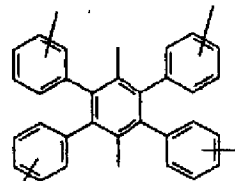
【化33】



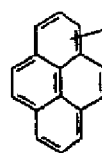
【0034】第4群：  
【化34】



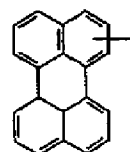
【化35】



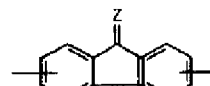
【0035】第5群：  
【化36】



【化37】

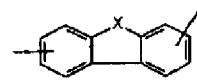


【0036】第6群：  
【化38】

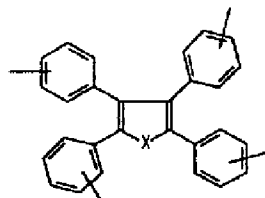


式中、Zは、Oまたは  $C(CN)_2$  である。

【0037】第7群：  
【化39】



【化40】

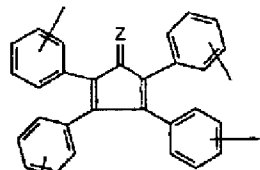


式中、Xは、O、S、 $SO_2$ 、 $CH_2$ 、CHR、CR  
R'、またはNRであり、かつR及びR'は、個々に、  
水素、1から24炭素原子の飽和脂肪族基、例えばプロ  
ピル、t-ブチル、ヘプチル等、6から20炭素原子の  
アリール基、例えばフェニル及びナフチル等、またはハ  
ロゲン、例えばクロロ、フルオロ等；あるいは、R及び

R' は、個々に、縮合芳香環を完成するために必要な原子である。

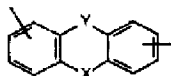
【0038】第8群：

【化41】



式中、Zは、Oまたは  $C(CN)_2$  である。

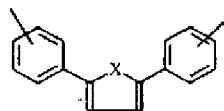
【化42】



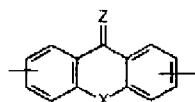
式中、X及びYは、O、S、 $SO_2$ 、 $CH_2$ 、CHR、 $CRR'$ 、またはNRであり、かつR及びR' は、個々に、水素、1から24炭素原子の飽和脂肪族基、例えばプロピル、t-ブチル、ヘプチル等、6から20炭素原子のアリール基、例えばフェニル及びナフチル等、またはハロゲン、例えばクロロ、フルオロ等；あるいは、R及びR' は、個々に、縮合芳香環を完成するために必要な原子である。

【0039】第9群：

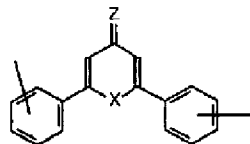
【化43】



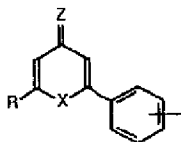
【化44】



【化45】



【化46】

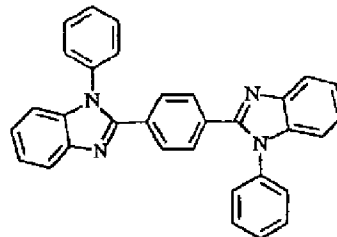


式中、Zは、Oまたは  $C(CN)_2$  であり、Xは、O、S、 $SO_2$ 、 $CH_2$ 、CHR、 $CRR'$ 、またはNRであり、かつR及びR' は、個々に、水素、1から24炭素原子の飽和脂肪族基、例えばプロピル、t-ブチ

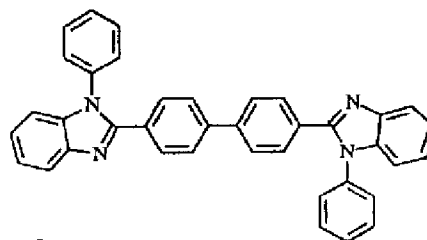
ル、ヘプチル等、6から20炭素原子のアリール基、例えばフェニル及びナフチル等、またはハロゲン、例えばクロロ、フルオロ等；あるいは、R及びR' は、個々に、縮合芳香環を完成するために必要な原子である。

【0040】以下の分子構造は、本発明の要件を満足する好ましいベンザゾールの特定の例を構成する。

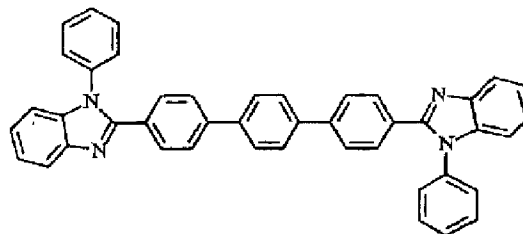
【化47】



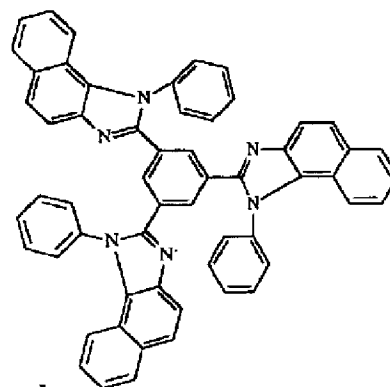
【化48】



【化49】



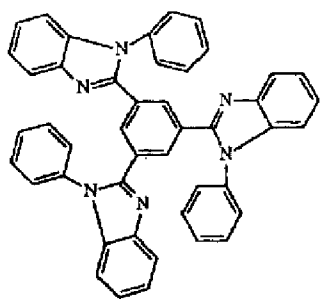
【化50】



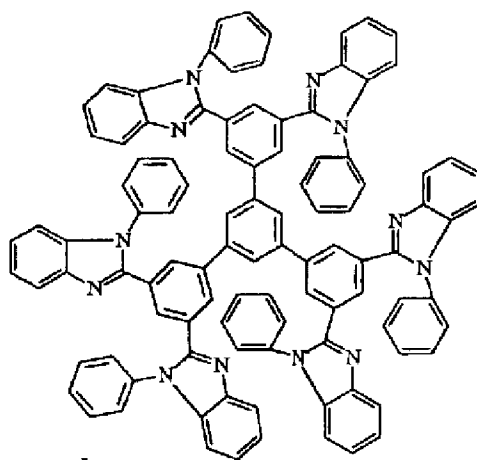
【0041】

【化51】



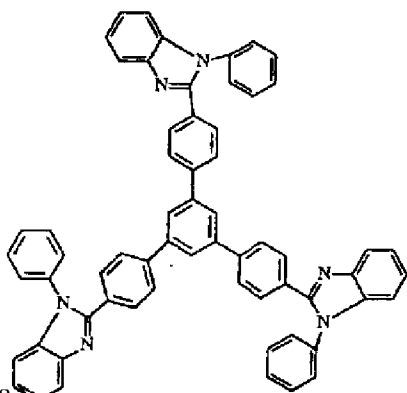


【化5 2】

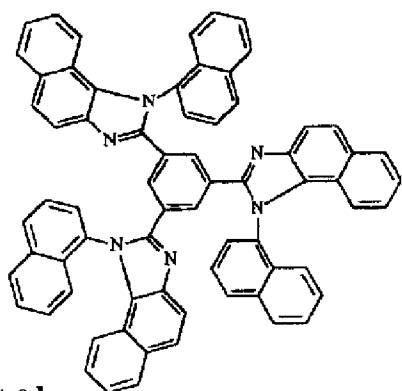


【0043】

【化5 6】

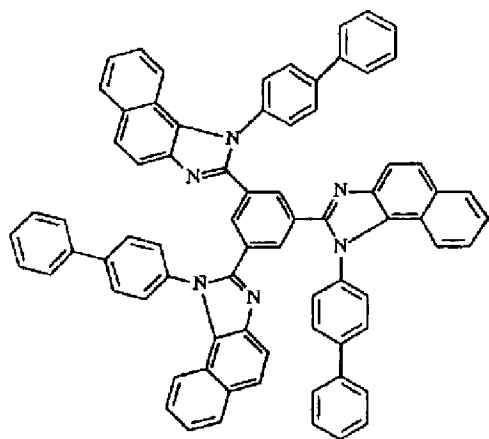


【化5 3】

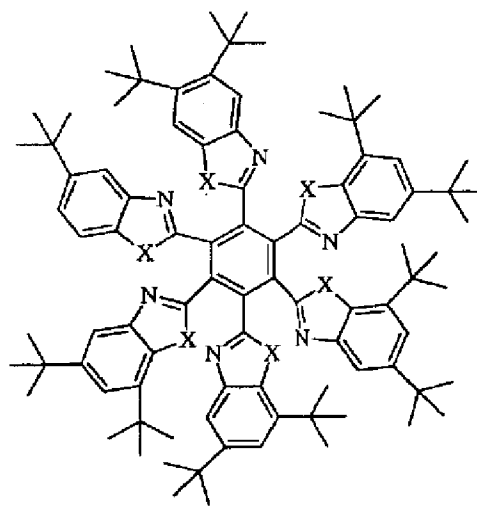


【0042】

【化5 4】

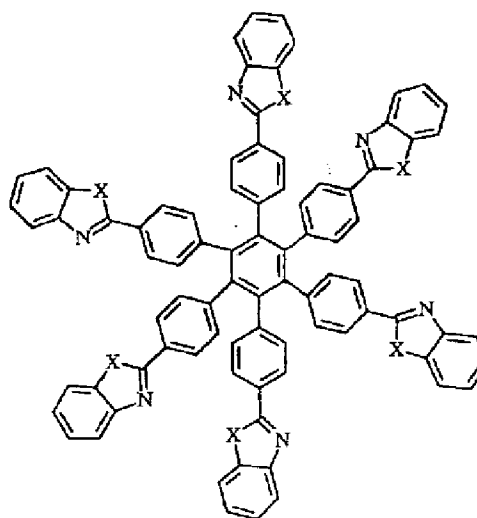


【化5 5】



X = S, O

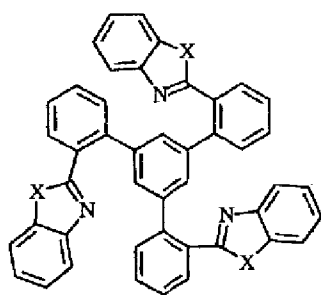
【化5 7】



X = S, O

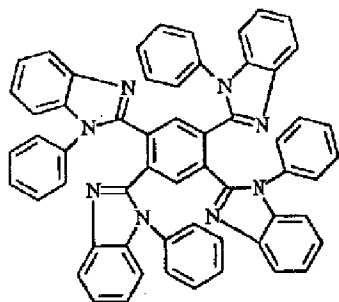
【0044】

【化5 8】



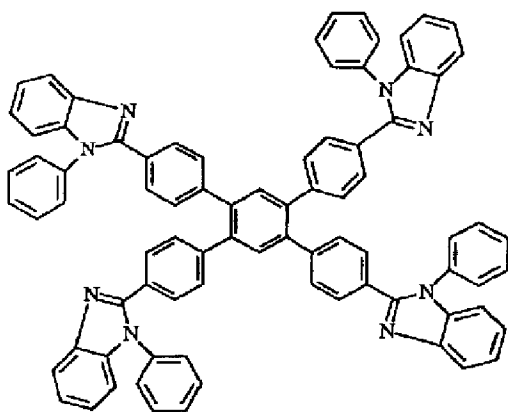
X = S, O, N, Ar

【化59】

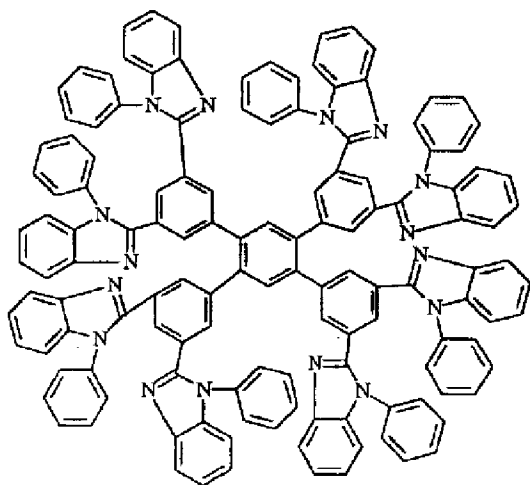


【0045】

【化60】

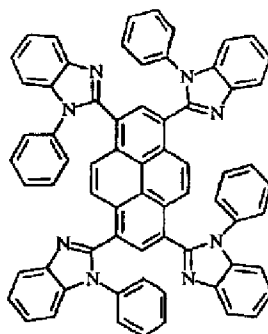


【化61】

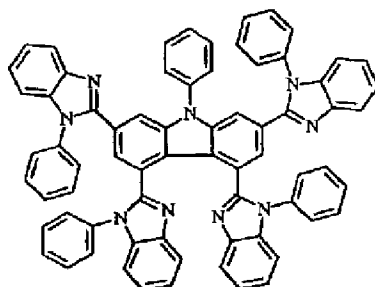


【0046】

【化62】

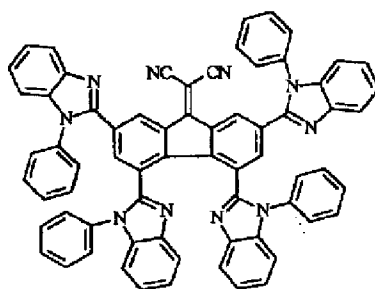


【化63】

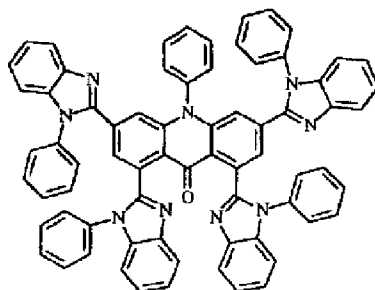


【0047】

【化64】



【化65】



【0048】有機EL媒体の電子伝達層は、高い電子移動度を有するのが好ましい。高い移動度を有する材料は、電子伝達層を横切る電圧低下を低減させ、従ってELデバイスとしての効率を高める。さらに、電子伝達材料は、広いバンドギャップ、例えば2.00 eVを超えるエネルギーギャップを有するのが特に好ましい。広いバンドギャップを持つ電子伝達材料を用いると、ホール伝達層と電子伝達層とに挟設された発光層からのEL発

光が、吸収による減衰無しに電子伝達層を通過することができる。更に重要なのは、広いバンドギャップを持つ伝達材料は、エネルギー即ち電荷を発光層から伝達層へ戻り難くし、よって、発光を、主に発光層内に閉じこめることである。

【0049】有機EL媒体の多層を形成するのに好ましい材料は、フィルム形成材料、即ち5000Å未満の厚さを有する連続膜を形成しうる材料である。有機EL媒体の好ましい形成方法は、真空蒸着によるものである。この方法によって、極めて薄い欠陥のない連続層が得られる。特に、個々の層を約50Å程度の薄さにして構成し、なおかつ満足できるELデバイス特性を実現することができる。一般に、有機ELデバイス全体の厚さは、少なくとも約1000Åとするのが好ましい。

【0050】本発明のELデバイスにおける薄フィルムの他の形成方法は、EL材料を含有する溶液からのスピコートを含む。スピコート法と真空蒸着法との組み合わせも、多層ELデバイスの作製には有用である。

【0051】有機ELデバイスのアノード及びカソードは、各々、従来から用いられている如何なる便利な形状としてもよい。有機ELデバイスからアノードを通して発光させようとする場合は、光透過性基板、例えば透明または本質的に透明なガラスプレートまたはプラスチックフィルム上に薄い導電層を被覆することによって適切に達成される。本発明の有機ELデバイスの1つの形態は、Gurnee等の米国特許第3,172,862号、Gurneeの米国特許第3,173,050号、Dresnerの「アントラセンにおける2重注入エレクトロルミネセンス(Double Injection Electroluminescence in Anthracene)」、RCA Review, 第30巻、322-334頁、1969年、及びDresnerの米国特許第3,710,167号に開示されているような、ガラスプレート上に被覆された酸化スズ、インジウム酸化スズ(Indium tin oxide)からなる光透過性アノードを含む従来の経験に従う。

【0052】本発明のELデバイスは、高または低仕事関数金属を有し、これまでにカソードとして有用であることが教示されているような任意の金属からなるカソードを用いてよい。低仕事関数金属と少なくとも1つの他の金属との組み合わせによってカソードを構成することにより、予期しない構成、特性、及び安定性の利点が実現される。さらなる開示として、Tang及びVan Slykeの米国特許第4,885,211号を参照されたい。ここに、その開示を参考として取り入れる。

#### 【0053】

【実施例】本発明及びその利点を、以下の特別な実施例を用いてさらに説明する。

##### 実施例1

1, 3, 5-トリス(N-フェニル-N-フェニルアミノ)ベンズアミドの合成  
N-フェニル-1, 2-フェニレンジアミン(16.6

g、0.09モル)の100mLのN-メチルピロリドン溶液に、塩化1, 3, 5-ベンゼントリカルボニル(8.0g、0.03モル)を、窒素下、室温で分けて添加した。反応混合物を室温で2時間攪拌し、次いで反応温度を50℃上げて、さらに30分反応させた。反応混合物を冷却した後、300mLの冷水に攪拌しながら投入した。得られた沈殿を濾過し、水で洗浄した。乾燥の後、回収したトリベンズアミドは19.5g(収率92%)であった。

#### 【0054】実施例2

2, 2', 2''-(1, 3, 5-フェニレン)トリス[1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール](TPBI)の合成

TPBIは、1, 3, 5-トリス(N-フェニル-N-フェニルアミノ)ベンズアミドを、0.3気圧の窒素下、280から295℃で約1時間加熱することにより合成した。純粋なTPBI(セル作製に直接使用できるもの)は、2Torr圧において、315℃で2回昇華させることによって得た。

#### 【0055】実施例3

ELデバイス作製及び特性

本発明の要件を満足するELデバイスを、以下の方法に従って作製した。デバイス構造は、3つの有機層、即ち、ホール注入層、ホール伝達層及び電子伝達層を含む。

a) インジウム酸化スズ(ITO)被覆ガラス基板を、市販の洗浄剤中で連続的に超音波処理し、脱塩水でリンスし、トルエン蒸気中で脱脂し、紫外光及びオゾンに数分間露呈した。

b) 銅フタロシアニンのホール注入層(150Å)をITO被覆基板の上に、タンタルボートからの蒸着によって堆積させた。

c) 銅フタロシアニン層の上に、やはりタンタルボートからの蒸着により、N, N'-ビス-(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジンのホール伝達層(600Å)を堆積させた。

d) TPBIの電子伝達層(500Å)を、ホール伝達層の上に堆積させた。

e) TPBI層の上に、原子比10:1のMg及びAgから形成される2000Åのカソードを堆積させた。

【0056】上記の連続工程により、ELデバイスの堆積が完了する。デバイスは、次いで、周囲環境から保護するための乾燥した溝箱に密封収納した。このELデバイスからの発光出力は、20mA/cm<sup>2</sup>の電流源及び7.3Vのバイアス電圧で作動させたときに348cd/m<sup>2</sup>であった。このEL色は、1931CIE色座標においてX=0.153かつY=0.157の青色であった。図4に示したELスペクトルは、460nmにピーク放出を有していた。このELスペクトルは、EL放出が電子伝達TPBI層を起源としていることを示して

いる。

#### 【0057】実施例4

本発明の要件を満足するELデバイスを、以下の方法に従って作製した。デバイス構造は、4つの有機層、即ち、ホール注入層、ホール伝達層、発光層、及び電子伝達層を含む。

a) ITOガラス基板を、市販の洗浄剤中で連続的に超音波処理し、脱塩水でリンスし、トルエン蒸気中で脱脂し、紫外光及びオゾンに数分間露呈した。

b) 銅フタロシアニンのホール注入層(150 Å)をITO被覆基板の上に、タンタルボートからの蒸着によって堆積させた。

c) 銅フタロシアニン層の上に、やはりタンタルボートからの蒸着により、N, N'-ビス-(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジンのホール伝達層(600 Å)を堆積させた。

d) Alqの発光層(375 Å)をホール伝達層の上に堆積させた。

e) TPBIの電子伝達層(375 Å)を発光層の上に堆積させた。

f) 電子伝達層の上に、原子比10:1のMg及びAgから形成される2000 Åのカソードを堆積させた。

【0058】上記の連続工程により、ELデバイスの堆積が完了する。デバイスは、次いで、周囲環境から保護するための乾燥した溝箱に密封収納した。このELデバイスからの発光出力は、20 mA/cm<sup>2</sup>の電流源及び8.9 Vのバイアス電圧で作動させたときに631 cd/m<sup>2</sup>であった。このEL色は、1931 CIE色座標においてX=0.316かつY=0.557の緑色であった。ELスペクトルは、528 nmにピーク放出を有していた。

#### 【0059】実施例5

本発明の要件を満足するELデバイスを、以下の方法に従って作製した。デバイス構造は、4つの有機層、即ち、ホール注入層、ホール伝達層、発光層、及び電子伝達層を含む。

a) ITOガラス基板を、市販の洗浄剤中で連続的に超音波処理し、脱塩水でリンスし、トルエン蒸気中で脱脂し、紫外光及びオゾンに数分間露呈した。

b) 銅フタロシアニンのホール注入層(150 Å)をITO被覆基板の上に、タンタルボートからの蒸着によって堆積させた。

c) ホール注入層の上に、やはりタンタルボートからの蒸着により、N, N'-ビス-(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジンのホール伝達層(600 Å)を堆積させた。

d) 4, 4'-ビス-[ (2, 2-ジフェニル) エチニル ]-1, 1-ビフェニルの発光層(300 Å)をホール伝達層の上に堆積させた。

e) TPBIの電子伝達層(200 Å)を発光層の上に

堆積させた。

f) 電子伝達層の上に、原子比10:1のMg及びAgから形成される2000 Åのカソードを堆積させた。

【0060】上記の連続工程により、ELデバイスの堆積が完了する。デバイスは、次いで、周囲環境から保護するための乾燥した溝箱に密封収納した。このELデバイスからの発光出力は、20 mA/cm<sup>2</sup>の電流源で作動させたときに537 cd/m<sup>2</sup>であった。このEL色は、1931 CIE色座標においてX=0.154かつY=0.159の青色であった。ELスペクトルは、460 nmにピーク放出を有していた。

#### 【0061】実施例6

本発明の要件を満足するELデバイスを、以下の方法に従って作製した。デバイス構造は、4つの有機層、即ち、ホール注入層、ホール伝達層、発光層、及び電子伝達層を含む。

a) ITOガラス基板を、市販の洗浄剤中で連続的に超音波処理し、脱塩水でリンスし、トルエン蒸気中で脱脂し、紫外光及びオゾンに数分間露呈した。

b) 銅フタロシアニンのホール注入層(150 Å)をITO被覆基板の上に、タンタルボートからの蒸着によって堆積させた。

c) ホール注入層の上に、やはりタンタルボートからの蒸着により、N, N'-ビス-(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジンのホール伝達層(600 Å)を堆積させた。

d) ビス-(2-メチル-8-キノリノラト) (2, 3-ジメチルフェノラト) アルミニウム(III)の発光層(B-Alq, 375 Å)をホール伝達層の上に堆積させた。

e) TPBIの電子伝達層(375 Å)を発光層の上に堆積させた。

f) 電子伝達層の上に、原子比10:1のMg及びAgから形成される2000 Åのカソードを堆積させた。

【0062】上記の連続工程が、ELデバイスの堆積を完了させる。デバイスは、次いで、周囲環境から保護するための乾燥した溝箱に密封収納した。このELデバイスからの発光出力は、20 mA/cm<sup>2</sup>の電流源で作動させたときに666 cd/m<sup>2</sup>であった。このEL色は、1931 CIE色座標においてX=0.208かつY=0.360の青緑色であった。ELスペクトルは、492 nmにピーク放出を有していた。

#### 【0063】実施例7

電子伝達層がTPBIではなくAlq(375 Å)であること以外は実施例6と同様の方法でELデバイスを作製した。このELデバイスからの発光出力は、20 mA/cm<sup>2</sup>の電流源で作動させたときに460 cd/m<sup>2</sup>であった。CIE色座標は、X=0.214かつY=0.373であった。ELスペクトルは、492 nmにピーク放出を有していた。この実施例は、電子伝達材料とし

てのTPBIは、Alqより有効なELデバイスを製することを示した。本発明を、ある好ましい実施態様を参照して説明したが、本発明の精神及び範囲内において、種々の変形及び修正が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の好ましいELデバイスの多層構造の断面模式図である。

【図2】 本発明の他の好ましいELデバイスの多層構造の断面模式図である。

【図3】 本発明の更に他の好ましいELデバイスの多層構造の断面模式図である。

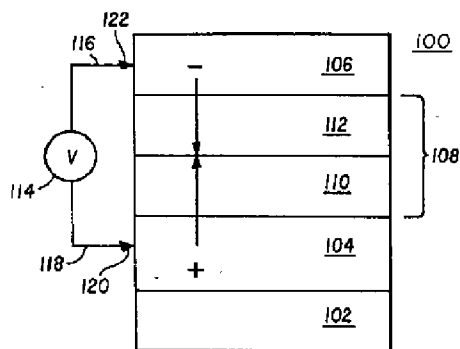
【図4】 実施例3に記載したELデバイスの特性を示すグラフである。

【符号の説明】

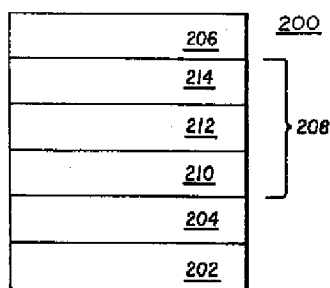
100…ELデバイス、  
102…基板、  
104…アノード、  
106…カソード、  
108…有機EL媒体、  
110…ホール伝達層、  
112…電子伝達層、  
114…外部電源、

116…導体、  
118…導体、  
120…ホール、  
122…電子、  
200…ELデバイス、  
202…基板、  
204…アノード、  
206…カソード、  
208…有機EL媒体、  
210…ホール伝達層、  
212…発光層、  
214…電子伝達層、  
300…ELデバイス、  
302…基板、  
304…アノード、  
306…カソード、  
308…有機EL媒体、  
310…ホール注入層、  
312…ホール伝達層、  
314…発光層、  
316…電子伝達層、  
318…電子注入層

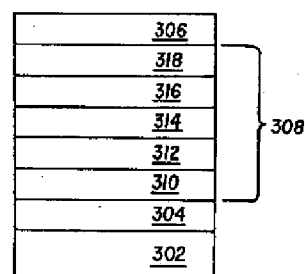
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

